

XP-002191929

BEST AVAILABLE COPY

AN - 1990-265571 [35]

A - [001] 014 02& 034 037 04- 041 046 047 05- 050 051 054 062 063 064 074  
075 076 077 081 085 087 088 104 105 116 117 125 153 155 157 226 231  
235 24& 241 246 27& 28& 336 353 359 37- 385 466 476 481 51& 532 533  
54& 546 59& 61- 623 642 643 645 679 688 720 726

AP - JP19890007125 19890113 JP19890007125 19890113; [Previous Publ.  
J02187143]

CPY - JAAT

DC - A91 D15 J01 L03

FS - CPI

IC - B01J20/26 ; B01J20/30 ; C08F8/44 ; C08F255/00

KS - 0003 0037 0203 0207 0209 0210 0212 0226 0231 0232 0234 0235 0239 0241  
0242 0248 0250 0251 0257 0258 0292 0293 0494 0495 0496 0501 0502 0503  
0606 0607 0608 0947 0949 0950 0956 0957 1053 1054 1055 1115 1116 1117  
1282 1309 1384 1416 1417 1418 1430 1431 1432 1631 1632 1633 1994 2000  
2003 2009 2015 2016 2018 2101 2102 2121 2122 2123 2176 2180 2182 2194  
2198 2370 2477 2524 2545 2569 2708 2768 2769 3047 3048 3049 3054 3055  
3056 3210 3264 3313

MC - A10-E A12-V03B A12-W11D D04-A01F D04-B05 J01-D01 L03-J

PA - (JAAT) JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST

PN - JP2187143 A 19900723 DW199035 000pp

- JP2772010B2 B2 19980702 DW199831 B01J20/26 003pp

PR - JP19890007125 19890113

XA - C1990-114934

XIC - B01J-020/26 ; B01J-020/30 ; C08F-008/44 ; C08F-255/00

AB - J02187143 Adsorbent is produced by fixing iminodiacetic acid gps. on  
the branched chains of a polymer mould. Pref. grafted polymer is a  
(co)polymer of (halogenated) olefin. The grafted polymer is prepd.  
using the irradiation of UV or ionising radiation. The polymerisable  
monomers which form the grafted polymer contain epoxy' gps.

- The base material of the polymer mould is polyethylene, polypropylene,  
polysulphone, PTFE, or copolymers from ethylene, propylene, butene,  
hexene, tetrafluoroethylene or chloro-trifluoroethylene. The monomers  
grafted on the base material is glycidylmethacrylate,  
glycidylacrylate, glycidylsorbate, glycidylmethaitaconate,  
ethylglycidylmaleate, glycidylvinylsulphonate.

- USE/ADVANTAGE - Adsorbent which removes small amts. of heavy metal  
ions selectively from aq. soln. can be produced. It is used for water  
treatment in the prodn. process of electronics parts or medicine, in  
atomic plants, or in medical care. (3pp Dwg.No.0/0)

IW - MANUFACTURE CHELATE RESIN ADSORB IMINO DI ACETIC ACID GROUP FIX ACID  
GROUP BRANCH CHAIN POLYMER WATER TREAT ELECTRONIC PART MANUFACTURE

IKW - MANUFACTURE CHELATE RESIN ADSORB IMINO DI ACETIC ACID GROUP FIX ACID  
GROUP BRANCH CHAIN POLYMER WATER TREAT ELECTRONIC PART MANUFACTURE

NC - 001

OPD - 1989-01-13

ORD - 1990-07-23

PAW - (JAAT) JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST

TI - Mfg. chelating resin adsorbent having imino-di:acetic acid gps. - by  
fixing the acid gps. on branched chains of polymer used for water  
treatment in electronic parts mfr.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-187143

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)7月23日  
 B 01 J 20/26 E 6939-4G  
 20/30 6939-4G  
 // C 08 F 8/44 MHV 7921-4J  
 255/00 MQC 7142-4J  
 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全3頁)

⑮ 発明の名称 イミノジ酢酸基を有するキレート樹脂吸着剤の製造方法

⑯ 特 願 平1-7125

⑰ 出 願 平1(1989)1月13日

⑱ 発 明 者 須 郷 高 信 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所高崎研究所内  
 ⑲ 発 明 者 岡 本 次 郎 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所高崎研究所内  
 ⑳ 発 明 者 斎 藤 恭 一 東京都品川区大崎4-2-13-308  
 ㉑ 出 願 人 日本原子力研究所 東京都千代田区内幸町2丁目2番2号  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名

# 明 細 書

## 1. (発明の名称)

イミノジ酢酸基を有するキレート樹脂  
吸着剤の製造方法

## 2. (特許請求の範囲)

1) 高分子成形品を基体としてグラフト重合体の側鎖にイミノジ酢酸基を固定化することを特徴とする吸着剤の製造方法。

2) 高分子成形体がオレフィンまたはハロゲン化オレフィンの重合体または共重合体よりなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の吸着剤の製造方法。

3) グラフト重合方法が紫外線および電離性放射線を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の吸着剤の製造方法。

4) グラフト重合における重合性単量体がエポキシ基を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の吸着剤の製造方法。

## 3. (発明の詳細な説明)

### 〔産業上の利用分野〕

本発明は精密電子工業、医療、製薬、原子力発電などの各分野における用水中に含まれる金属イオンの除去に応用可能な新規吸着剤に関する。

### 〔従来技術〕

従来は水処理技術においては、粒子状のイオン交換樹脂が広く用いられているが、低濃度の溶存イオンを効率的に吸着分離することは困難であり、多量の樹脂を必要とする。

工業排水においては、有害な重金属の流出は社会的に大きな問題であり、コバルト、ニッケル、銅などの微量重金属を選択的に分離除去する技術の確立が急がれている。

### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は水処理技術において、微量に溶存するコバルト、ニッケル、銅などの重金属イオンを選択的に吸脱着することが可能な吸着剤を提供することにある。

## [課題を解決するための手段]

本発明者らは前記目的を達成する手段を鋭意研究した結果以下の手段によって達成できることを見いだした。

基材がオレフィンまたはハロゲン化オレフィンの重合体または共重合体からなる高分子成形品に電離性放射線を作用させ、エポキシ基を含有する重合性単量体をグラフト重合した後、そのグラフト重合体の側鎖にイミノジ酢酸基を固定化することにより、水溶液中の微量の重金属成分を効率良く除去、分離することが可能であり化学的、物理的に安定な吸着剤が得られることを見いだした。

以下、本発明においてグラフト重合させる基材は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、またはエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンの単独または共重合体から選択される。

基材として用いられる高分子成形体の形状は、

予め放射線を照射した後、単量体と基材とを接触させる前照射法のいずれでも可能であるが、前照射法が、グラフト重合以外の副反応を生成しにくい特徴を有する。

グラフト重合の際に、基材を単量体と接触させる方法は液状の単量体あるいは単量体溶液と直接接触させる液相重合法と、単量体の蒸気あるいは気化状態で接触させる気相グラフト重合法とがあるが、いずれの方法も目的に合った選択が可能である。

以下、実施例により、本発明の構成および効果を具体的に述べるが、いずれも本発明を限定するものではない。

## [実施例]

## 実施例 1

ポリエチレン製極細繊維に電子線加速器（加速電圧 2 MeV、電子線電流 1 mA）を用いて、窒素雰囲気下で 200 KcGy を照射したのち、減圧下でグリシジルメタクリレートの蒸気と 40℃ で 6 時間接触させ、気相グラフト重合反応を行った。このときの

繊維および不織布繊維、粒子、粉末、および織布、シートなど各種の形状から選択することができる。特に、本発明の方法は、形状に限定されることなく、イミノジ酢酸基を固定化できることが特徴である。

基材にグラフトされる重合性単量体は、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルソルベート、グリシジルメタイタコナート、エチルグリシジルマレアート、グリシジルビニルスルホナートなどが用いられ、エポキシ基を含有すれば限定されるものではないが、グリシジルメタクリレート、およびグリシジルアクリレートなどが適している。

本発明のグラフト重合に際して用いる電離性放射線は、 $\alpha$  線、 $\beta$  線、 $\gamma$  線、加速電子線、X 線、紫外線などであるが、実用的には加速電子線または  $\gamma$  線が望ましい。

本発明に従って、基材と重合性単量体をグラフト重合させる方法としては、基材と単量体を共存下で放射線を照射する同時照射法と、基材のみに

重量増加率は 130% であった。炭酸ナトリウムで pH を 12 の調整したイミノジ酢酸ナトリウムの 0.4 mol/l 水溶液中にグラフト樹脂を浸して 80℃ で 24 時間反応させた。その結果、イミノジ酢酸基量が基材 1 g 当り 2 mmol のキレート樹脂を得た。この樹脂を 10 mm  $\phi$  のガラスカラムに 1 g を充填し、1 ppm の塩化コバルト水溶液を  $S/V = 10 \text{ hr}^{-1}$  の流速で流通させて、カラムからの流出液を 50 ml ずつ分画した結果、50 分画においても流出液中のコバルト濃度は、0.01 ppm 以下であった。イミノジ酢酸基を有するキレート樹脂がコバルトイオンに対して明らかに優れた結果を得た。

## 実施例 2

粉末ポリエチレンを基材にして、実施例 1 と同様な方法でグリシジルメタクリレートをグラフトした結果、グラフト率 100% のグラフト樹脂粉末を得た。これに実施例 1 と同様にイミノジ酢酸基を固定化し、イミノジ酢酸基量が基材 1 g 当り 1.5 mmol のキレート樹脂とした。この樹脂 1 g を 10 mm  $\phi$  のガラスカラムに充填し、1 ppm の硫酸第

二銅水溶液を  $SV = 10\text{hr}^{-1}$  の流速で流通させた。  
このとき、流出液中の銅濃度は20時間後も0.02 ppm であり、銅イオンについても高い吸着性能を示した。

### 実施例 3

ポリプロピレン製ろ布を基材として、実施例1を同様な方法でグラフト重合反応およびイミノジ酢酸基の固定化反応を行った結果、グラフト率110 %、イミノジ酢酸基量基材1 g 当り 1.5mmol のキレート樹脂を得た。これを直径30mmのろ布として、1 ppm の塩化ニッケル水溶液を 1.5ℓ ろ過したときの透過液のニッケル濃度は 0.02ppm以下であり、ニッケルについても優れた吸着性能を示した。

### 【発明の効果】

本発明により、水溶液中の重金属イオンに対して高い吸着性能を示す精密電子工業、医療、製薬、原子力発電などの各分野において有用な材料を提供することができた。